

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-133111

(43)Date of publication of application : 23.05.1995

(51)Int.Cl.

C01G 1/00  
 B23P 15/28  
 C01B 21/06  
 C01G 37/00  
 C23C 28/00  
 // B23B 27/14

(21)Application number : 05-278411

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 08.11.1993

(72)Inventor : SETOYAMA MAKOTO  
 NAKAYAMA AKIRA  
 FUKUI HARUYO  
 YOSHIOKA TAKESHI  
 YAMAGATA KAZUO  
 KOBAYASHI AKINORI  
 HASHIMOTO YASUHISA

## (54) ULTRA-THIN FILM LAMINATED BODY

## (57)Abstract

**PURPOSE:** To provide an ultra-thin film laminated body formed on the surface of the hard substrate of a cutting tool, a wear resistant tool, etc., or the surface of each of electric and electronic parts, sliding parts and machine parts so as to improve the wear resistance or surface protecting function.

**CONSTITUTION:** The surface of a substrate 2 is coated with an ultra-thin film laminated body 1 having a structure obtd. by repeatedly laminating layers of three or more kinds of compds. each composed of one or more kinds of elements selected from among groups IVa, Va and metallic elements of the periodic table, Al, Si, B and C and one or more kinds of elements selected from among B, C, N and O. The thickness of each of the layers is 0.5-20nm and the total thickness is 0.5-10 $\mu$ m. The laminated body 1 is used as the hard coating film of a cutting tool or a wear resistant tool or as a wear resistant film or a protective film on the surface of each of electric and electronic parts, sliding parts and machine parts.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3427448

[Date of registration] 16.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The super-thin film layered product which repeated and carried out the laminating of three or more kinds of compounds constituted with one or more sorts of elements chosen from the group of the metallic element of a periodic table IVa group, Va group, and a VIa group, and aluminum, Si, B and C, and one or more sorts of elements chosen from B, C, N, and O, and set to 0.5nm - 20nm thickness of each class which carries out a laminating.

[Claim 2] The super-thin film layered product according to claim 1 from which a configuration element shall be the same as and a presentation ratio shall differ the three or more above-mentioned kinds of compounds.

[Claim 3] The super-thin film layered product according to claim 1 or 2 which set thickness of the above-mentioned whole layered product to 5nm - 10 micrometers.

[Claim 4] The super-thin film layered product according to claim 1 to 3 which made the mismatching of the lattice constant of the above-mentioned compound layer which carries out contiguity 10% or less.

[Claim 5] The super-thin film layered product according to claim 1 to 4 in which at least one or more kinds of compounds shall have a different crystal mold from other compounds under ordinary temperature and ordinary pressure among the three or more above-mentioned kinds of compounds, and the three or more above-mentioned kinds of compounds shall have the same crystal structure as a whole.

[Claim 6] The Vickers hardness of the above-mentioned layered product is 2 3500 kgf(s)/mm at load 25gf. Super-thin film layered product according to claim 1 to 5 which it is above.

[Claim 7] The coating of the super-thin film layered product which carried out the coat of the super-thin film layered product according to claim 1 to 6 on the surface of the base material.

[Claim 8] The coating of the super-thin film layered product according to claim 7 which has the volume phase of 0.05 micrometers - 5 micrometers of thickness which consists of at least one or more sorts of the compound which consists of combination of one or more sorts of elements chosen from the group of the metallic element of a periodic table IVa group, Va group, and a VIa group between the above-mentioned super-thin film layered product and a base material, and one or more sorts of elements chosen from C and N.

[Claim 9] The coating of the super-thin film layered product according to claim 7 or 8 which set thickness of the above-mentioned whole super-thin film laminating to 0.5 micrometers - 10 micrometers.

[Claim 10] The coating of the super-thin film layered product according to claim 7 to 9 which used the above-mentioned base material as the hard base material which consists of WC radical cemented carbide, a cermet, ceramics, high-speed steel, etc.

[Claim 11] The coating of the super-thin film layered product according to claim 7 to 10 as which the above-mentioned base material is used for the electrical and electric equipment, an electron, sliding, or each part article of a machine, and the above-mentioned super-thin film layered product is operated as the antifriction film or a protective coat.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the super-thin film layered product formed in the front face of the front face of hard members, such as a cutting tool and an abrasion-resistant tool, or the electrical and electric equipment, an electron, sliding, and each part article of a machine for the improvement of abrasion resistance or a surface protection feature.

[0002]

[Description of the Prior Art] Various kinds of abrasion-resistant components including a cutting tool or an abrasion-resistant tool In order to consist of steel and hard metals, such as various Sir MENTO, such as cemented carbide, such as WC radical, and a TiC system, ceramics, and high-speed steel, and to raise the abrasion resistance of the front face generally One layer or compounding and forming in a multilayer are conventionally performed in the hard enveloping layer which changes from carbide and the nitride of Ti, Hf, and Zr, carbon nitride, or the oxide of aluminum to a base material front face with PVD or a CVD method.

[0003] Moreover, when the crystal structure which is excellent in thermal resistance carries out the laminating of the same refractory metal compound to British patent GB2182060A, the proposal which raises combination and abrasion resistance is made in the physical properties of dissimilar material.

[0004] However, the degree of hardness of the above-mentioned conventional hard enveloping layer was decided by the property of the matter proper which constitutes an enveloping layer, and has usually stopped at the range of about 2000 to 3000 Hv with Vickers hardness. However, in a property of this level, sufficient abrasion resistance is not obtained and a result satisfying enough to cutting conditions, a life, etc. cannot be brought about to the request of high promotion of efficiency mounting in the industrial world every year.

[0005] A magnetic medium is begun in the electrical and electric equipment and electronic parts, or sliding and a machine part. On the front face of various components moreover, by vacuum evaporation technique, the ion plating method and plating, the sputtering method, etc. Co-nickel, Co-P, mu-Fe 2O3, SiO2, Si3 N4, and aluminum 2O3 etc., although forming the antifriction film which consists of oxide, a nitride, or the carbon film, and a protective coat is performed However, this conventional coat was not able to be called abrasion resistance, a degree of hardness, and what is enough in respect of corrosion resistance to the high-speed request accompanying the densification of a magnetic medium etc.

[0006] On the other hand, the laminating of the super-thin film of the compound whose thickness of one layer is two kinds 20nm or less is carried out periodically by turns, and the technique in which the laminated structure realizes the high degree of hardness which exceeds a compound and an alloy according to the effectiveness of the lattice strain energy in a laminating interface is proposed by J.Vac.Sci.Technol.A.1992/2, etc.

[0007] However, since compounds need to have consistency, there is a limit in the mismatching of a lattice constant and there is a problem which becomes that to which selection of a compound was restricted in the manifestation of the degree of hardness of this super-thin film layered product. For this reason, when the compound for obtaining a high degree of hardness is chosen, there is a problem to which it becomes very difficult for other properties to fall victim, for example, to give properties, such as oxidation resistance required for a tool etc.

[0008] Moreover, the degree of hardness of the above-mentioned super-thin film layered product depends for a super-thin film on the period (when carrying out the laminating of the 2 quality of the material, it is the sum of the thickness of each class per layer) which carries out a laminating greatly, and a degree of hardness changes with delicate change of a period a lot in the neighborhood especially a degree of hardness serves as max. For this reason, in the usual manufacture management, the variation in the engine performance needs to become large and needs to make management of a period very severe in the covering process of a super-thin film layered product especially. That is, in actual production, it is easy to produce big variation for the engine performance between products, and the above-mentioned super-thin film layered product has the problem which must stop a volume, in order to control this variation.

[0009] Then, this invention has the property which solved the above-mentioned problem, and raised the abrasion resistance and the oxidation resistance of a cutting tool, an abrasion-resistant tool, etc., and was excellent as the antifriction film and protective coat of each part article of the electrical and electric equipment, an electron, sliding, and a machine, and aims at offering the super-thin film layered product from which the engine performance moreover stabilized easily is obtained.

[0010]

[Means for Solving the Problem] One or more sorts of elements with which this invention is chosen from the group of the metallic element of a periodic table IVa group, Va group, and a VIa group, and aluminum, Si, B and C in order to solve the above-mentioned technical problem. The structure which repeated and carried out the laminating of three or more kinds of compounds constituted with one or more sorts of elements chosen from B, C, N, and O, and set to 0.5nm - 20nm thickness of each class which carries out a laminating was adopted.

[0011] The super-thin film layered product of this invention covers that super-thin film layered product on a part of front face containing a part for all the front faces of hard base materials, such as WC radical cemented carbide, a cermet, ceramics, and high-speed steel, or a cutting edge, when it is good to set the whole thickness to 5nm - 10 micrometers and it uses as an enveloping layer of a cutting tool or an abrasion-resistant tool.

[0012] Moreover, when using the above-mentioned super-thin film layered product as the antifriction film or protective coat of the electrical and electric equipment, an electron, sliding, and a machine part, if the whole thickness is set to 5nm - about 2 micrometers in the electrical and electric equipment and electronic parts and it is in sliding and a machine part, it is desirable to be referred to as 0.1 micrometers - about 10 micrometers.

[0013] When the laminating of the compound A of four layers, and B, C and D is repeated and carried out as it is indicated in drawing 1 as the thickness of each class which carries out a laminating here for example, it is the thickness  $t_1$  of each A, and B, C and D,  $t_2$ ,  $t_3$ , and  $t_4$ . It says and is  $\lambda = t_1 + t_2 + t_3 + t_4$  of the thickness of each class. It is called the period of a repeat below.

[0014] In addition, in drawing 1, a sign 1 shows a super-thin film layered product, and 2 shows the base material.

[0015] Although the compound A of above-mentioned each class, and B, C and D may be four kinds of compounds different, respectively, they may be equal, for example, the combination A, B, C, and B is sufficient as them. [ of the two-layer compound which does not adjoin each other ]

[0016] Moreover, configuration elements may differ mutually, the above-mentioned compound may have equal some or all of a configuration element, and presentation ratios may only differ.

[0017] When covering the above-mentioned super-thin film layered product to a base material, as shown in drawing 2, are good to form a volume phase 3 between a base material 2 and the super-thin film layered product 2.

Furthermore, this volume phase 3 It is desirable to consider as the thing of 0.05 micrometers - 5 micrometers of thickness which consists of at least one or more sorts of the compound which consists of the combination of one or more sorts of elements chosen from the group of the metallic element of a periodic table IVa group, Va group, and Va group and one or more sorts of elements chosen from C and N.

[0018] As an approach of obtaining the above-mentioned super-thin film layered product, there are PVD and CVD methods, such as sputtering and the ion plating method, and especially PVD is desirable at the point which can maintain the reinforcement of a base material easily and can make small effect of diffusion between the quality of laminated material.

[0019]

[Function] In the super-thin film layered product of this invention that changes with the above-mentioned structure, when the thickness of each class repeats and carries out the laminating of 0.5nm - 20nm and three or more kinds of very thin compounds, a degree-of-hardness rise can be discovered with the effectiveness of the grid strain energy accumulated in the adjustment and each class of an interface between each class, and the high degree of hardness which does not have Vickers hardness in the former more than of 3500 kgf(s)/mm can be obtained.

[0020] The effect of the interface which compounds touch becomes large, and this is considered that a degree of hardness rises according to the effectiveness that the grid strain energy accumulated in each class increases etc., when thickness of each class is set to 20nm or less. Moreover, when the thickness of each class is 0.5nm or less, it becomes a mixolimnion with a contiguity compound under the effect of the counter diffusion in an interface etc., and the remarkable laminating effectiveness cannot show up easily, conversely, if it exceeds 20nm, effectiveness will become small at the interface of each class, and the effectiveness of a laminating will not show up, without accumulating grid strain energy.

[0021] Therefore, it is required to release the grid strain energy which has the false epitaxial structure which adjoining compounds adjusted in the manifestation of a degree-of-hardness rise, and is accumulated in each class, and to stop the dislocation density of the interface to decrease low.

[0022] In this case, when the mismatching of the lattice constant of an adjoining compound exceeds 10%, the dislocation density of an interface increases, grid strain energy decreases, and the laminating effectiveness cannot be expected.

[0023] Moreover, the mismatching of a lattice constant is very small, or when a lattice constant is completely in agreement, the degree-of-hardness rise by the effectiveness of grid strain energy cannot be performed. However, depending on the combination of a compound, a degree-of-hardness rise is discovered. This is considered to be the effectiveness of change of the electronic structure by the laminated structure. Therefore, this invention does not specify the minimum of the mismatching of the lattice constant of an adjoining compound.

[0024] Moreover, since the interface which makes a degree-of-hardness rise discover has only one kind of interface formed with two sorts of the compounds in the case of the super-thin film layered product of two sorts of compounds, if a degree of hardness has a high degree of hardness only by the thickness of the narrow range where grid distortion and a rearrangement balance and the thickness of a super-thin film layered product separates from the above-mentioned thickness, a degree of hardness will fall rapidly.

[0025] On the other hand, when the laminating of three or more sorts of compounds is carried out, a high degree of hardness is maintained in wide range thickness. By becoming three or more sorts, the class of interface formed

becomes two or more sorts, and the class of compound which carries out the laminating of this is considered over two or more places in the range where grid distortion and a rearrangement balance. Thus, that a high degree of hardness is maintainable in wide range thickness leads to a product with the antiwear characteristic stabilized to the variation in the thickness in production being obtained easily.

[0026] Furthermore, if the effect of mutual between the compounds which do not adjoin directly is considered in the case of the super-thin film layered product which carried out the laminating of three or more kinds of compounds, since the effect which it has on change of the electronic structure is not expectable, it is necessary to store up grid strain energy enough. As a result of an artificer's examining this, it became clear that the minimum of the mismatching which can accumulate grid strain energy sufficient between the compounds not adjoining was 4%. Moreover, even if it does not adjoin, when the mismatching of the lattice constant between compounds exceeds 20%, the dislocation density of an interface increases, grid strain energy cannot be accumulated, and a degree-of-hardness rise is not seen.

[0027] If the example of TiN and ZrN shows an example of the mismatching of a lattice constant now, since the lattice constant of TiN is 0.461 for the lattice constant of 0.424nm and ZrN, the following formula will be obtained.

[0028]

[Equation 1]

$$\begin{aligned} \text{格子不整合 (\%)} &= \frac{0.461\text{nm}(\text{ZrNの格子定数}) - 0.424\text{nm}(\text{TiNの格子定数})}{0.424\text{nm}(\text{TiNの格子定数})} \times 100 \\ &= 8.7\% \end{aligned}$$

[0029] One crystal structure changes with the above adjustments of the compounds in an interface when a laminating is carried out very much by film thickness the compound which has the different crystal structure, and it comes to have the single crystal structure by the whole film which carried out the laminating of each class. Thereby, the property which is not shown in the state of the matter proper by the compound simple substance, for example, the high degree of hardness which is not in the former, and oxidation-resistant improvement are realizable. For this reason, when the super-thin film laminated structure of this invention is used as a coat layer of a cutting tool or an abrasion-resistant tool, in the former, the outstanding abrasion resistance which is not obtained is demonstrated and the cutting-ability ability which was excellent for a long period of time can be maintained.

[0030] Moreover, in the layered product of three or more kinds of compounds, the 3rd layer which has the property which was excellent in others in the laminating of two sorts of compounds which realize the above high degrees of hardness can be added. In Field of application of this invention to which wear poses a problem especially, thermal resistance is required of the covering film in many cases, and it becomes the important field of the improvement in the engine performance to raise oxidation resistance. When at least one sort in the compound which carries out a laminating is chosen with a compound [ as / that oxidation initiation temperature of whose is 600 degrees C ], the oxidation initiation temperature of a super-thin film layered product is governed by the oxidation initiation temperature of this compound, and its thermal resistance improves greatly. On the contrary, when oxidation initiation temperature is less than 600 degrees C, heat-resistant improvement is not enough for an application like a cutting tool, and it does not become improvement in the engine performance on cutting-ability ability etc.

[0031] It sets to the super-thin film layered product of this invention, and since it does not see, but the residual stress in the film becomes large in thickness 10 micrometers or more and adhesion reinforcement with a base material falls, most improvement in the abrasion resistance [ thickness / all ] in less than 0.5 micrometers has the desirable range all whose thickness is 0.5 micrometers - 10 micrometers for applying as a tool.

[0032] Moreover, when a super-thin film layered product is formed on a direct base material, adhesion reinforcement with a base material may be inferior compared with the conventional coating film. If the volume phase which consists of at least one sort of the compound constituted with one or more sorts of elements chosen from a periodic table IVa group, Va group, and a VIa group metallic element between a base material and a super-thin film layered product and one or more sorts of elements chosen from C and N at this time is formed, the adhesion reinforcement between a super-thin film layered product and a base material is improvable. Moreover, by preparing the volume phase of an in-between property between matter which the thing property of a base material and a super-thin film layered product is large, and is different, change of a property can be controlled gradually and effectiveness, such as reduction of membranous residual stress, can also be expected.

[0033] About the thickness of the above-mentioned volume phase, by less than 0.05 micrometers, as for the further improvement in adhesion reinforcement, thickness was not seen, even if improvement in adhesion reinforcement was not found but exceeded 5 micrometers conversely. Therefore, as for the thickness of a volume phase, it is more desirable than the viewpoint of a property and productivity to adopt the range of 0.05-5 micrometers.

[0034] In addition, if a with a 0.1-micrometer or more thickness [ 5 micrometer or less ] surface layer is prepared in the maximum upper layer of that antifriction coat when the super-thin film layered product concerning this invention is applied to antifriction coats, such as a tool, a desirable result will be obtained on abrasion resistance. This is because the outermost surface of an antifriction coat is exposed very much to a harsh environment in many cases, so a reaction with an ambient atmosphere or wear partner material tends to occur, reforming of the coat front face is carried out and an antiwear characteristic is spoiled. On the other hand, with a reactant low component, since the component which constitutes a super-thin film layered product is not limited, it can not necessarily control wear by surface reaction by preparing the surface layer which consists of the outstanding component of reactivity-proof

with an ambient atmosphere and partner material.

[0035] Moreover, the super-thin film layered product of this invention can demonstrate the abrasion resistance which was excellent like the case where it applies to a cutting tool also as the antifriction film of the electrical and electric equipment, electronic parts, sliding, and a machine part, and a protective coat.

[0036] As the antifriction film and protective coat of this electrical and electric equipment, electronic parts, sliding, and a machine part, less than 5nm is not enough as the improvement in abrasion resistance [ thickness / all ], and conversely, since sufficient adhesion reinforcement is no longer obtained by the fall of adhesion reinforcement with a base material in a thick film 10 micrometers or more, it is desirable to set all thickness as the range of 5nm - 10 micrometers.

[0037]

[Example] Various kinds of examples hereafter performed in order to see this effect of the invention are explained.

[0038] In addition, when forming a super-thin film layered product and a volume phase in each following example, measurement of the thickness of each class of nm order is performed by observation by the transmission electron microscope (TEM). Moreover, the period is performed also by the small-angle-X-ray-diffraction method, and measurement according to a high-resolution scanning electron microscope about the long laminated structure of thickness is also possible.

[0039] Moreover, a high resolution EDX performs analysis of the presentation ratio near the core of each class, transparency electron diffraction (TED) performs the crystal structure of the compound of each class, and the crystal structure of the whole super-thin film layered product is performed with the thin film X-ray diffraction method.

[0040] As a <example 1> base material, a presentation is JIS P30 and a configuration is JIS. The cutting chip made from cemented carbide of SNG432 was prepared, and the super-thin film laminated structure was formed in the front face using the ion plating method by vacuum arc discharge.

[0041] Drawing 3 controlled the thickness of each class, when the manufacture approach of a cutting chip sample is shown, and manufacture of a super-thin film laminated structure arranged two or more targets 5 and 6, it equipped with the above-mentioned cutting chip 8 the base material holder 7 which rotates among these targets centering on the central point of a target and adjusted both the rotational frequency of a cutting chip, and vacuum both [ one side or ] of the discharge current (evaporation of a target ingredient) in membrane-formation equipment 4. After it heated this to 500 degrees C and it washed by applying the electrical potential difference of -1000V to a cutting chip, having made the degree of vacuum in membrane formation equipment 4 into the ambient atmosphere of 10-5Torr, having introduced Ar (argon) gas from this condition first, and holding in the ambient atmosphere of 10-2Torr, it exhausted Ar gas. Next, it is N2 in membrane formation equipment 4. Gas and CH4 Some kinds of some kinds of [ any one kind or ] It introduces at a rate of 200 cc/min by the time control doubled with base material rotation. By evaporating and making the metallic element of the periodic tables IVa and Va and a VIa group, and the target of a Ti-aluminum compound ionize by vacuum arc discharge in this condition When the rotating cutting chip passed through a target front, the compound layer of a target ingredient, and C in introductory gas and N was formed on the cutting chip.

[0042] The conventional example (samples 1-20) which produces the example (samples 21-30) shown in Table 1 by the above-mentioned approach, and is shown in Table 1 for a comparison was prepared. Here, samples 1-10 produced two or more Ti evaporation sources as a target, samples 11-20 were allotted by turns, and produced the evaporation source of Plurality Ti and aluminum, and samples 21-30 arrange and produced two or more evaporation sources in the order of Ti, Cr, aluminum, and Cr similarly.

[0043]

[Table 1]

試料	硬質被覆層 の組成	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	膜硬度Hv
1	TiN	3.1	2100
2		3.2	2200
3		3.1	2100
4		2.9	2300
5		3.5	2300
6		3.0	2200
7		2.9	2300
8		3.1	2100
9		3.3	2100
10		3.0	2200
11	超薄膜積層体 1	3.1	4200
12		3.1	4700
13		3.5	3900
14		3.3	4000
15		3.2	4200
16		2.9	3500
17		2.9	4300
18		3.1	4100
19		3.3	3100
20		3.6	4800
21	超薄膜積層体 2	3.2	5100
22		2.9	5200
23		3.1	5100
24		3.3	5200
25		3.0	5100
26		3.5	5200
27		3.2	5100
28		2.9	5200
29		3.1	5100
30		3.6	5300

[0044] The next table 2 shows the structure of each \*\*\*\*\* layered product of the above-mentioned table 1.

[0045]

[Table 2]

超薄膜積層体	超薄膜積層体構造		
	膜物質 A/B/C/D/	層厚 A/B/C/D/ (nm)	周期(nm)
超薄膜積層体 1	TiN/AlN/	1.3/1.2/	2.5
超薄膜積層体 2	TiN/CrN/AlN/CrN/	1.3/1.2/1.3/1.2/	5.0

[0046] This table 2 shows that the super-thin film layered product 2 shown in the 1st column repeats those four layers in the 2nd column as one period in order of TiN, CrN, AlN, and a CrN layer, and the laminating is carried out to it in three kinds of compounds TiN, CrN, and AlN divided by "/." Moreover, the thickness of each compound at this time is divided and shown to the 3rd column by "/", and is 1.3nm, 1.2nm, 1.3nm, and 1.2nm in this case. Moreover, it is shown in the 4th column that a period is 5.0nm.

[0047] When only two or three compounds which were divided are shown in the 2nd column, it is shown that it is the layered product which makes one period the compound of two-layer or three layers.

[0048] In this example, the degree of hardness of each sample which the above produced was measured. Measurement of this degree of hardness was performed with the measuring method of well-known Vickers hardness, and the load was set to 25gf(s). In addition, samples 1-10, samples 11-20, and samples 21-30 are what chose ten pieces as arbitration from the sample of a large number once produced by manufacture, respectively, and measured the degree of hardness, and it is checked that the variation in each degree of hardness has the variation in the quality acquired by the usual manufacture and forward correlation.

[0049] From the result of the above-mentioned table 1, samples 1-10 show the low degree of hardness uniformly, although there is no variation in a degree of hardness. Moreover, although samples 11-20 were high degrees of hardness, variation showed the large property. To it, rather than samples 11-20, the samples 21-30 which are examples are high degrees of hardness, and showed the property that variation is very small. This shows that this invention article is excellent in abrasion resistance, and excellent also in the stability of quality.

[0050] <Example 2> In this example, the samples 1-46 shown in Table 3 and 4 were produced by the same approach as the above-mentioned example 1. Moreover, the independent hard enveloping layer was formed in the front face of the cutting chip of the same presentation as the above, and a configuration with the usual CVD method, and the sample 47 was manufactured. Here, samples 4, 9, 12, 36, 45-47 are the conventional material produced for the

comparison, and the thing except these is an example of this invention.

[0051]

[Table 3]

試料	硬質被覆層の組成 (膜厚 $\mu\text{m}$ )			超薄膜積層体構造					膜硬度 Hv	酸化 開始温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	備考
	界面層	中間層	表面層	膜物質	膜厚 (nm) A/B/C/D/	周期(nm)	結晶構造	格子定数差 (%) 最大 誤差層			
1	TiN(0.2)	超薄膜積層体(3.2)	TiCN(0.1)	A/B/C/D/ ZrN/TiN/CrN/TiN/	1.5/1.5/1.5/1.5/	6.0	同じ	11.9 8.7,2.9	6200	560	PVD法
2				HfN/TiN/CrN/TiN/				9.7 6.6,2.9	5800	570	
3				NbN/TiN/CrN/TiN/				6.5 3.5,2.9	5500	550	
4				TiN/CrN/	1.5/1.5/	3.0		2.9 2.9	4700	530	
5				VN/TiN/CrN/TiN/	1.5/1.5/1.5/1.5/	6.0		2.9 2.7,2.9	5000	580	
6				ZrN/TiN/AlN/TiN/	1.5/1.5/1.5/1.5/	6.0	異なる	14.1 8.7,5.0	6500	830	
7				HfN/TiN/AlN/TiN/				11.9 6.6,5.0	6300	840	
8				NbN/TiN/AlN/TiN/				8.7 3.5,5.0	5700	820	
9				TiN/AlN/	1.5/1.5/	3.0		5.0 5.0	4400	850	
10				CrN/TiN/AlN/TiN/	1.5/1.5/1.5/1.5/	6.0		5.0 2.9,5.0	5500	820	
11				VN/CrN/AlN/CrN/	1.5/1.5/1.5/1.5/	6.0		2.2 0.2,2.0	4800	840	
12				ZrN/AlN/	2.5/2.5/	5.0		14.1 14.1	4000	850	
13				ZrN/TiN/AlN/TiN/	2.5/0.4/2.5/0.4/	5.8		14.1 8.7,5.0	4100	830	
14					2.5/0.5/2.5/0.5/	6.0		14.1	5700	830	
15					2.5/1.0/2.5/1.0/	7.0		14.1	5300	810	
16					2.5/2.5/2.5/2.5/	10.0		14.1	5500	810	
17					2.5/5.0/2.5/5.0/	15.0		14.1	5700	820	
18					2.5/10/2.5/10/	25.0		14.1	5300	800	
19					2.5/20/2.5/20/	45.0		14.1	5000	810	
20					2.5/50/2.5/50/	105.0		14.1	2800	800	

[0052]

[Table 4]

試料	硬質被覆層の組成 (線厚 $\mu\text{m}$ )			超薄膜積層体構造							酸化 開始 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	備 考
	界面層	中間層	表面層	膜物質 A/B/C/D	層厚 (nm) A/B/C/D	周期 (nm)	結晶 構造	格子定数差 (%)				
								最大	隣接層			
21	TiN(0.2)	超薄膜積層体(0.05)	TiCN(0.1)	Zn/TiN/AlN/TiN/	2.5/2.5/2.5/2.5/	10.0	異相	14.1	8.7, 5.0,	4800	700	PTD法
22		超薄膜積層体(0.1)						14.1		5000	750	
23		超薄膜積層体(0.5)						14.1		5400	800	
24		超薄膜積層体(1.0)						14.1		5400	830	
25		超薄膜積層体(3.5)						14.1		5700	850	
26		超薄膜積層体(5.0)						14.1		5600	840	
27		超薄膜積層体(10.0)						14.1		5600	830	
28		超薄膜積層体(20.0)						14.1		5700	830	
29	なし	超薄膜積層体(3.0)						14.1		5200	830	
30	TiN(0.01)							14.1		5400	840	
31	TiN(0.05)							14.1		5400	830	
32	TiN(1)							14.1		5400	840	
33	TiN(3)							14.1		5700	830	
34	TiN(5)							14.1		5600	850	
35	TiN(10)							14.1		5600	830	
36	なし							14.1				
37			なし	Zn/AlN/	2.0/2.0/	4.0	異相	14.1	14.1,	4900	850	
38				Zn/HfN/AlN/	2.0/1.0/2.0/	5.0		14.1	2.0, 11.9, 14.1,	4900	870	
39				Zn/NbN/AlN/				14.1	5.0, 8.7, 14.1,	5100	830	
40				Zn/TiN/AlN/				14.1	8.7, 5.0, 14.1,	5100	830	
41				Zn/ZrN/AlN/	2.0/0.5/2.0/0.5/			14.1	7.1, 7.1, 14.1,	5200	870	
42				Zn/HfN/AlN/HfN/				14.1	2.0, 11.9,	5200	870	
43				Zn/NbN/AlN/NbN/				14.1	5.0, 8.7,	6000	830	
44				Zn/TiN/AlN/TiN/				14.1	8.7, 5.0,	6000	830	
45				Zn/ZrN/AlN/ZrAlN/				14.1	7.1, 7.1,	6100	860	
46	TiN(1.0)	TiCN(2.0)	TiN(1.0)							2000	500	
47	なし	なし	TiN(4.0)							1200	900	
48	TiN(2.0)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0)	TiN(0.5)							1500	500	CVD法

[0053] In addition, although the notation approach of the structure of a super-thin film layered product applies to Tables 1 and 2, it has added the column of the mismatching of the combination from which the mismatching of a lattice constant serves as max, and the mismatching between the compounds with which it adjoined when carrying out a laminating, respectively to the column of the structure of a super-thin film layered product in the compound by which the laminating is carried out.

[0054] The degree of hardness was measured by the same measuring method as an example 1. Moreover, when the temperature up of the oxidation initiation temperature was carried out to 1200 degrees C by the programming rate of 5 degrees C / min using a thermobalance, it was made into the temperature from which a remarkable weight change arose. When an example was raised to drawing 4, weight change lengthened tangent \*\*--\*\* of the biggest section Ha-NI of weight change with loose tangent I-Ha of section I-RO, and, specifically, made temperature of intersection TO of both the tangent oxidation initiation temperature.

[0055] It turns out that the samples 6-44 (except for samples 21 and 22) which contain the AlN layer whose oxidation initiation temperature is 800 degrees C or more from the result of Table 3 excel [ temperature / oxidation initiation ] in thermal resistance 830-degree-C order.

[0056] In this example, about the cutting chip sample of samples 1-47, the continuation cutting trial and

intermittence cutting trial by conditions of Table 5 were performed, and the flank wear width of face of a cutting edge was measured. The result of that the cutting trial of each is shown in Table 6.

[0057]

[Table 5]

	連続切削試験	断続切削試験
被削材	SCM435	SCM435
切削速度	220m/min.	220m/min.
送り	0.37mm/rev.	0.30mm/rev.
切り込み	2.0mm/rev.	1.5mm/rev.
切削時間	30min.	40min.

[0058]

[Table 6]

試料	逃げ面磨耗幅 (mm)	
	連続切削	断続切削
1	0.157	0.135
2	0.215	0.185
3	0.235	0.226
4	0.422	0.378
5	0.328	0.286
6	0.082	0.077
7	0.098	0.102
8	0.107	0.105
9	0.355	0.326
10	0.117	0.135
11	0.154	0.189
12	0.298	0.302
13	0.177	0.197
14	0.135	0.153
15	0.103	0.124
16	0.088	0.101
17	0.055	0.077
18	0.099	0.125
19	0.200	0.223
20	0.253	0.283
21	0.678	0.685
22	0.662	0.558
23	0.095	0.122
24	0.094	0.121
25	0.101	0.118
26	0.089	0.122
27	0.109	0.135
28	0.252	0.279
29	0.185	0.185
30	0.084	0.10
31	0.075	0.099
32	0.096	0.108
33	0.101	0.112
34	0.111	0.124
35	0.185	0.224
36	0.278	0.312
37	0.221	0.234
38	0.185	0.225
39	0.186	0.212
40	0.135	0.153
41	0.107	0.121
42	0.091	0.112
43	0.071	0.098
44	0.075	0.101
45	0.655	0.698
46	0.642	0.643
47	0.225	欠損

[0059] As for the sample 47 in which the samples 4, 9, 12, 36, 45, and 46 which formed the hard enveloping layer by PVD among the conventional surface coating cutting chip samples were inferior to abrasion resistance and which was formed with the CVD method from the result of Table 6, the defect resistance of the edge of a blade fell by toughness degradation of a base material. On the other hand, while the surface coating cutting chip (except for samples 21 and 22) of the example of this invention had the abrasion resistance which was excellent in both continuation cutting and intermittence cutting, the toughness of a base material was maintained and it showed the outstanding defect resistance.

[0060] It is clear that it is suitable that the grid mismatching of the compound which the greatest grid mismatching adjoins from the result of samples 44-52 4% or more by the result of samples 1-11 is 10% or less here. Moreover, the thickness of the layer of a super-thin film layered product has 0.5nm - 20nm more nearly optimal than the result of samples 12-20, and the thickness of a volume phase is understood that 0.05 micrometers - 5 micrometers are suitable from samples 29-35.

[0061] Furthermore, when the result of samples 1-5 and the result of samples 6-11 are seen, compared with the samples 1-5 whose crystal structures of all proper are the same NaCl molds, wear of the samples 6-11 containing AlN which is the Wurtzite structure where the crystal structure of a proper differs from others is sharply small, and, as for change of the crystal structure by the laminating effectiveness, this shows improving abrasion resistance greatly.

[0062] In addition, although the crystal structure of all the samples concerning this invention was investigated with the thin film X-ray diffraction method, the result which that result shows NaCl structure and shows Wurtzite structure was not obtained.

[0063] Moreover, it turns out that the sample (except for samples 21 and 22) of invention containing an above-mentioned AlN layer has the property which was very excellent in continuation cutting.

[0064] In order to confirm the abrasion resistance at the time of applying a <example 3> super-thin film layered product to the antifriction film and protective coat of the electrical and electric equipment and electronic parts, the super-thin film layered product was covered on the surface of the magnetic head, and the contact abrasion test of the magnetic head and magnetic disk was performed.

[0065] By this contact abrasion test method, the sintered compact (Vickers hardness 4000kgf/mm<sup>2</sup>) which consists of aluminum and titanium carbide as the magnetic head is used, and it is this a 600 kgf/mm load on the protective coat on the front face of a magnetic disk 2 It pushed, next, high-speed rotation of the magnetic disk was carried out until the magnetic head surfaced, the rotation after surfacing was suspended, and the CSS trial which repeats contacting a head to a disk side again was performed. Here, a CSS trial is a cycle trial to which rotation surfacing of the magnetic-recording medium is carried out, rotation is suspended after that, and the magnetic head and a magnetic-recording medium are contacted, after setting the magnetic head and a magnetic-recording medium in the state of contact.

[0066] Table 7 shows the result at the time of performing 200,000 repeat trials by the above-mentioned CSS examining method.

[0067]

[Table 7]

材料	硬質被覆層の組成	膜厚 (nm)	超微粒子膜構造					エンボス速度 (nm/min.)	CSS試験 (2.0万回後)		
			膜物質 A/B/C/D/ Zn/Ti/Cu/Ni/Ti	膜厚 (nm) A/B/C/D/ 1.5/1.5/1.5/1.5	周期 (nm) 結晶構造	格子定数差 (%) 最大 隣接層	耐食性		表面状態	再生出力	
1	超微粒子膜	50	Zn/Ti/Cu/Ni/Ti	1.5/1.5/1.5/1.5	6.0	同じ	11.9 8.7,2.9	0.05	変化なし	変化なし	
2			Hf/Ti/Cu/Ni/Ti				9.7 6.6,2.9	0.04			
3			Nb/Ti/Cu/Ni/Ti				6.5 3.5,2.9	0.05			
4			Ti/Cu	1.5/1.5	3.0		2.9 2.9	0.20	1000倍有り	50dB低下	
5			V/Ti/Cu/Ni/Ti	1.5/1.5/1.5/1.5	6.0		2.9 2.7,2.9	0.11	10000倍有り	20dB低下	
6			Zn/Ti/VAIN/Ti	1.5/1.5/1.5/1.5	6.0	異なる	14.1 8.7,5.0	0.04	変化なし	変化なし	
7			Hf/Ti/VAIN/Ti				11.9 6.6,5.0	0.03			
8			Nb/Ti/VAIN/Ti				8.7 3.5,5.0	0.04			
9			Ti/VAIN	1.5/1.5	3.0		5.0 5.0	0.21	10000倍有り	30dB低下	
10			Cu/Ti/VAIN/Ti	1.5/1.5/1.5/1.5	6.0		5.0 2.9,5.0	0.05	変化なし	変化なし	
11			V/Cu/VAIN/Cu	1.5/1.5/1.5/1.5	6.0		2.2 0.2,2.0	0.09	10000倍有り	20dB低下	
12			Zn/VAIN	2.0/2.0	4.0		14.1 14.1	0.22	10000倍有り	30dB低下	
13			Zn/Ti/VAIN/Ti	2.0/0.4/2.0/0.4	4.8		14.1 8.7,5.0	0.15	10000倍有り	20dB低下	
14				2.0/0.5/2.0/0.5	5.0		14.1	0.06	変化なし	変化なし	
15				2.0/1.0/2.0/1.0	6.0		14.1	0.05			
16				2.0/2.5/2.0/2.5	9.0		14.1	0.03			
17				2.0/5.0/2.0/5.0	14.0		14.1	0.04			
18				2.0/10/2.0/10	24.0		14.1	0.03			
19				2.0/20/2.0/20	44.0		14.1	0.06			
20				2.0/23/2.0/23	50.0		14.1	0.13	10000倍有り	20dB低下	
21		3		2.5/2.5/2.5/2.5	10.0		14.1	0.14	10000倍有り	20dB低下	
22		5					14.1	0.06	変化なし	変化なし	
23		20					14.1	0.04			
24		40					14.1	0.04			
25		50					14.1	0.05			
26			Zn/Cu	2.0/2.0	4.0	同じ	11.9 11.9	0.22	10000倍有り	30dB低下	
27			Zn/Hf/Cu	2.0/1.0/2.0	5.0		11.9 2.0,9.7,11.9	0.15		30dB低下	
28			Zn/Nb/Cu				11.9 5.0,6.6,11.9	0.12		20dB低下	
29			Zn/Ti/Cu				11.9 8.7,2.9,11.9	0.09		20dB低下	
30			Zn/Hf/Cu/Nb	2.0/0.5/2.0/0.5			11.9 2.0,9.7	0.05	変化なし	変化なし	
31			Zn/Nb/Cu/Nb	2.0/0.5/2.0/0.5			11.9 5.0,6.6	0.05			
32			Zn/Ti/Cu/Ti				11.9 8.7,2.9	0.03			
33			Zn/Zr/Cu/Cu/Zr				11.9 6.0,6.0	0.04			
34	SiO <sub>2</sub>	90						6.00	10000倍有り	60dB低下	

[0068] In this table 7, samples 1-3, 5-8, 10, 11, 13-25, and 27-33 are the examples of the super-thin film layered product concerning this invention, and the sputtering method was used for them on the occasion of that production. Moreover, samples 4, 9, 11, 26, and 34 are the examples of a comparison, and are the super-thin film layered product of two sorts of compounds, and SiO<sub>2</sub>. It uses as a protective coat. In addition, since the degree of hardness of an enveloping layer was very thin, it could not measure, but since forward correlation was accepted experientially, the etch rate and degree of hardness of a layer by Ar ion beam (pressurization electrical potential difference of 3kV) in the inside of a vacuum showed the etch rate as a default reading of a degree of hardness.

[0069]

[Effect] As mentioned above, by the high degree of hardness which is not in the former being realizable, and applying to a cutting tool, an abrasion-resistant tool, etc., since it has the property which was excellent on abrasion resistance and oxidation resistance, the super-thin film layered product of this invention can give the abrasion resistance superior to conventionally, maintaining the reinforcement of a base material, and has the advantage which can extend that cutting life remarkably especially in high speed cutting.

[0070] Moreover, the super-thin film layered product of this invention can form the antifriction film and a protective coat excellent in abrasion resistance or corrosion resistance by using as an enveloping layer of the front face of the electrical and electric equipment, electronic parts or sliding, and a machine part in addition to the application of the above-mentioned cutting tool etc. Furthermore, if the super-thin film layered product of this invention is used, the thin film excellent in the surface protective coat to a magneto-optic-recording medium, an optical lens, etc. or the optical property, and the electrical property can be offered.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-133111

(43) 公開日 平成7年(1995)5月23日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 1 G 1/00		A		
B 2 3 P 15/28		A 7528-3C		
C 0 1 B 21/06		A		
C 0 1 G 37/00				
C 2 3 C 28/00		B		

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

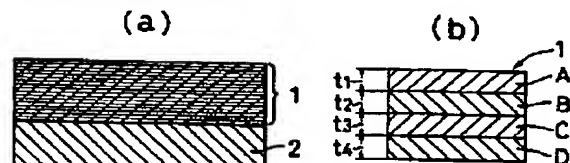
(21) 出願番号	特願平5-278411	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成5年(1993)11月8日	(72) 発明者	瀬戸山 誠 伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
		(72) 発明者	中山 明 伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
		(72) 発明者	福井 治世 伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
		(74) 代理人	弁理士 鎌田 文二 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超薄膜積層体

(57) 【要約】

【目的】 耐摩耗性および表面保護機能向上のため、切削工具、耐摩工具等の硬質基材表面、あるいは電気・電子部品、摺動、機械部品の表面に形成される超薄膜積層体を提供する。

【構成】 周期律表Ⅳa族、Ⅴa族、Ⅵa族金属元素およびAl、Si、B、Cから選択される1種以上の元素と、B、C、N、Oから選択される1種以上の元素とによって構成される3種類以上の化合物を繰り返して積層する構造を有し、各層の層厚を0.5nm～20nmとして、全体の膜厚が0.5μm～10μmである超薄膜積層体1を、基材2の表面に被覆し、切削工具や耐摩工具の硬質被覆膜、あるいは電気・電子部品、摺動、機械部品の表面の耐摩耗膜や保護膜として用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 周期律表 I V a 族、V a 族、V I a 族の金属元素の群および A l、S i、B、C から選択される 1 種以上の元素と、B、C、N、O から選択される 1 種以上の元素とによって構成される 3 種類以上の化合物を繰り返して積層し、その積層する各層の厚みを 0.5 nm ～ 2.0 nm とした超薄膜積層体。

【請求項 2】 上記 3 種類以上の化合物を、構成元素が同じで組成比が異なるものとした請求項 1 に記載の超薄膜積層体。

【請求項 3】 上記積層体の全体の膜厚を、5 nm ～ 1.0 μm とした請求項 1 又は 2 に記載の超薄膜積層体。

【請求項 4】 上記隣接する化合物層の格子定数の不整合を、10% 以下とした請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の超薄膜積層体。

【請求項 5】 上記 3 種類以上の化合物のうち少なくとも 1 種類以上の化合物が、常温・常圧下で他の化合物と異なる結晶型を持ち、上記 3 種類以上の化合物が全体として同一の結晶構造を有するものとした請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の超薄膜積層体。

【請求項 6】 上記積層体のビッカース硬度が、荷重 25 gf で 3500 kgf/mm<sup>2</sup> 以上である請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の超薄膜積層体。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の超薄膜積層体を、基材の表面に被膜した超薄膜積層体の被覆物。

【請求項 8】 上記超薄膜積層体と基材との間に、周期律表 I V a 族、V a 族、V I a 族の金属元素の群から選択される 1 種以上の元素と、C、N から選択される 1 種以上の元素との組み合わせからなる化合物の少なくとも 1 種以上からなる膜厚 0.05 μm ～ 5 μm の界面層を有する請求項 7 に記載の超薄膜積層体の被覆物。

【請求項 9】 上記超薄膜積層体の全体の膜厚を、0.5 μm ～ 1.0 μm とした請求項 7 又は 8 に記載の超薄膜積層体の被覆物。

【請求項 10】 上記基材を、WC 基超硬合金、サーメット、セラミックス、高速度鋼等からなる硬質基材とした請求項 7 乃至 9 のいずれかに記載の超薄膜積層体の被覆物。

【請求項 11】 上記基材が電気、電子、摺動、機械の各部品のいずれかに用いられ、上記超薄膜積層体を耐摩耗膜あるいは保護膜として機能させる請求項 7 乃至 10 のいずれかに記載の超薄膜積層体の被覆物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、耐摩耗性や表面保護機能の改善のために、切削工具、耐摩工具等の硬質部材の表面、或いは電気、電子、摺動、機械の各部品の表面に形成される超薄膜積層体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及びその課題】 切削工具や耐摩工具をはじめとする各種の耐摩部品は、一般に、WC 基等の超硬合金、TiC 系等の各種サーメット、セラミックス、高速度鋼等の鋼や硬質合金で構成され、その表面の耐摩耗性を向上させるために、従来基材表面に、PVD 法や CVD 法によって、Ti、Hf、Zr の炭化物や窒化物、炭窒化物、或いは Al の酸化物から成る硬質被覆層を一層又は複合して多層に形成することが行なわれている。

【0003】 また、英国特許 GB2182060A などには、耐熱性に優れた結晶構造が同じ高融点金属化合物を積層することにより、異種物質の物性を組合せ、耐摩耗性を向上させる提案がなされている。

【0004】 しかし、上記従来の硬質被覆層の硬度は、被覆層を構成する物質固有の特性で決まり、通常ビッカース硬度で Hv2000 ～ 3000 程度の範囲に止まっている。しかし、この程度の特性では、十分な耐摩耗性が得られず、産業界において年々高まっている高能率化の要望に対して、切削条件や寿命等に十分に満足のいく結果をもたらすことができない。

【0005】 また、電気・電子部品や摺動、機械部品において、磁気媒体をはじめ様々な部品の表面に、真空蒸着法やイオンプレーティング法、メッキ法、スパッタリング法などによって、Co-Ni、Co-P、μ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の酸化物や窒化物又はカーボン膜から成る耐摩耗膜や保護膜を形成することが行なわれているが、しかし、この従来の被膜は、磁気媒体の高密度化に伴う高速度の要望等に対し、耐摩耗性や硬度、耐食性の点で充分なものとは云えなかった。

【0006】 一方、1 層の厚さが 2.0 nm 以下の 2 種類の化合物の超薄膜を、交互に周期的に積層し、その積層構造により、積層界面における格子歪エネルギーの効果によって化合物や合金を超える高硬度を実現する技術が、例えば J. Vac. Sci. Technol. A. 1992/2 などにより提案されている。

【0007】 しかし、この超薄膜積層体の硬度の発現には、化合物同士が整合する必要があるため、格子定数の不整合において制限があり、化合物の選択が限られたものになる問題がある。このため、高硬度を得るための化合物を選択すると、他の特性が犠牲になり、例えば工具等に必要耐酸化性などの特性を付与することが非常に困難になる問題がある。

【0008】 また、上記超薄膜積層体の硬度は、超薄膜を積層する周期（2 材質を積層する場合は 1 層ずつの各層の厚みの和）に大きく依存し、特に硬度が最大となる付近では、周期の微妙な変化により硬度が大きく変化する。このため、通常の製造管理では性能のバラツキが大きくなり、特に超薄膜積層体の被覆過程においては、周期の管理を非常に厳しいものにする必要がある。すなわち、上記の超薄膜積層体は、実際の生産において製品間

の性能に大きなバラツキが生じやすく、このバラツキを抑制するためには生産量を抑えなければならない問題がある。

【0009】そこでこの発明は、上記の問題を解決し、切削工具や耐摩工具等の耐摩耗性や耐酸化性を向上させ、また、電気、電子、摺動、機械の各部品の耐摩耗膜や保護膜として優れた特性を有し、しかも容易に安定した性能が得られる超薄膜積層体を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、この発明は、周期律表Ⅳa族、Ⅴa族、Ⅵa族の金属元素の群およびAl、Si、B、Cから選択される1種以上の元素と、B、C、N、Oから選択される1種以上の元素とによって構成される3種類以上の化合物を繰り返して積層し、その積層する各層の厚みを0.5nm～20nmとした構造を採用したのである。

【0011】この発明の超薄膜積層体は、全体の膜厚を5nm～10μmとするのがよく、切削工具や耐摩工具の被覆層として用いる場合、その超薄膜積層体を、WC

【0012】また、上記超薄膜積層体を電気、電子、摺動、機械部品の耐摩耗膜あるいは保護膜として使用する場合は、電気、電子部品においては全体の膜厚を5nm～2μm程度とし、摺動、機械部品にあつては0.1μm～10μm程度とするのが望ましい。

【0013】ここで、積層する各層の厚みとは、図1に示すように、例えば4層の化合物A、B、C、Dを繰り返して積層した場合、各A、B、C、Dの厚さ $t_1$ 、 $t_2$ 、 $t_3$ 、 $t_4$ を云い、また、各層の厚みの和 $\lambda = t_1 + t_2 + t_3 + t_4$ を以下繰り返しの周期という。

【0014】なお、図1において、符号1は超薄膜積層体、2は基材を示している。

【0015】上記各層の化合物A、B、C、Dは、それぞれ異なる4種類の化合物であってもよいが、そのうち隣り合わない2層の化合物の等しく、例えばA、B、C、Bという組み合わせでもよい。

【0016】また、上記化合物は構成元素が互いに異なるものでも構わないし、構成元素の一部もしくは全部が等しく、単に組成比の異なるものであってもよい。

【0017】さらに、上記超薄膜積層体を基材に被覆する場合、図2に示すように、基材2と超薄膜積層体2の間に界面層3を設けるのがよく、この界面層3は、周期律表Ⅳa族、Ⅴa族、Ⅵa族の金属元素の群から選択される1種以上の元素と、C、Nから選択される1種以上の元素の組み合わせから成る化合物の少なくとも1種以上からなる膜厚0.05μm～5μmのものとするのが好ましい。

【0018】上記超薄膜積層体を得る方法としては、スパッタリングやイオンブレーティング法等のPVD法やCVD法があり、特にPVD法は、基材の強度を容易に維持することができ、積層物質間における拡散の影響を小さくできる点で好ましい。

【0019】

【作用】上記の構造で成るこの発明の超薄膜積層体においては、各層の厚みが0.5nm～20nmと極めて薄い3種類以上の化合物を繰り返して積層することにより、各層間の界面の整合性と各層に蓄積される格子歪みエネルギーの効果によって硬度上昇が発現し、ビッカース硬度が3500kgf/mm以上という従来にない高硬度を得ることができる。

【0020】これは、各層の層厚を20nm以下とした場合、化合物同士の接する界面の影響が大きくなり、各層に蓄積される格子歪みエネルギーが増大する効果等によって硬度が上昇するものと考えられる。また、各層の厚さが0.5nm以下の場合には、界面での相互拡散等の影響により隣接化合物との混合層となり、顕著な積層効果が現われにくく、逆に、20nmを超えると各層の界面に効果が小さくなり、格子歪みエネルギーが蓄積されずに積層の効果が現われない。

【0021】したがって、硬度上昇の発現には、隣接する化合物同士が整合した擬似エピタキシャル構造を持ち、かつ各層に蓄積される格子歪みエネルギーを解放し、減少させる界面の転位密度を低く抑えることが必要である。

【0022】この場合、隣接する化合物の格子定数の不整合が10%を超える場合、界面の転位密度が増大し、格子歪みエネルギーが減少し積層効果が期待できない。

【0023】また、格子定数の不整合が非常に小さい、もしくは格子定数が全く一致する場合、格子歪みエネルギーの効果による硬度上昇ができない。しかし、化合物の組み合わせによっては硬度上昇が発現する。これは、積層構造による電子構造の変化の効果であると考えられる。したがって、この発明は隣接する化合物の格子定数の不整合の下限を規定しない。

【0024】また、2種の化合物の超薄膜積層体の場合、硬度上昇を発現させる界面は、その2種の化合物によって形成される1種類の界面しかないので、硬度は格子歪みと転位のバランスする狭い範囲の層厚でのみ高硬度を持ち、超薄膜積層体の層厚が、上記層厚から離れると、急激に硬度が低下する。

【0025】これに対して、3種以上の化合物を積層した場合、広範囲の膜厚において高硬度を維持する。これは、積層する化合物の種類が3種以上となることにより、形成される界面の種類は2種以上になり、格子歪みと転位のバランスする範囲が2箇所以上にわたるためと考えられる。このように広範囲の膜厚において高硬度を維持できるということは、生産における層厚のバラツキ

に対して安定した耐摩耗特性をもつ製品が容易に得られる事につながる。

【0026】さらに、3種類以上の化合物を積層した超薄膜積層体の場合、直接隣接しない化合物間の相互の影響を考えると、電子構造の変化にあたる影響は期待できないので、格子歪みエネルギーを十分蓄積させる必要がある。これについて発明者が検討した結果、隣接しない化合物間で十分な格子歪みエネルギーを蓄積できる不整合の下限は4%であることが判明した。また、隣接し

$$\text{格子不整合 (\%)} = \frac{0.461\text{nm}(\text{ZrNの格子定数}) - 0.424\text{nm}(\text{TiNの格子定数})}{0.424\text{nm}(\text{TiNの格子定数})} \times 100$$

$$= 8.7\%$$

【0029】異なる結晶構造を有する化合物を上述のような非常に薄い層厚で積層すると、界面における化合物同士の整合性により一方の結晶構造が変化し、各層を積層した膜全体では単一の結晶構造を持つようになる。これにより、化合物単体による物質固有の状態では示さない特性、例えば、従来にない高硬度や耐酸化性の向上が実現できる。このため、この発明の超薄膜積層構造を切削工具や耐摩耗工具の被膜層として使用した場合、従来では得られない優れた耐摩耗性を発揮し、長期間優れた切削性能を維持できる。

【0030】また、3種類以上の化合物の積層体においては、上述のような高硬度を実現する2種の化合物の積層に、他の優れた特性を持つ第3の層を加えることができる。特に、摩耗が問題となるようなこの発明の適用分野においては、耐熱性が被覆膜に要求されることが多く、耐酸化性を向上させることが性能向上の重要な面となる。積層する化合物のうち、少なくとも1種を、その酸化開始温度が600℃であるような化合物で選択した場合、超薄膜積層体の酸化開始温度は、この化合物の酸化開始温度に支配され、耐熱性が大きく向上する。逆に、酸化開始温度が600℃未満であるような場合には、切削工具のような用途には耐熱性の向上が十分ではなく、切削性能等の上での性能向上にはならない。

【0031】この発明の超薄膜積層体においては、全膜厚が0.5μm未満では耐摩耗性の向上はほとんど見られず、10μm以上の膜厚では膜中の残留応力が大きくなり、基材との密着強度が低下するため、工具として適用するには全膜厚が0.5μm～10μmの範囲が望ましい。

【0032】また、超薄膜積層体を直接基材の上に形成した場合には、基材との密着強度が従来のコーティング膜に比べて劣ることがある。この時、基材と超薄膜積層体との間に、周期律表ⅠⅤa族、Ⅴa族、ⅤⅠa族金属元素から選択される1種以上の元素と、C、Nから選択される1種以上の元素とによって構成される化合物の少なくとも1種からなる界面層を形成すると、超薄膜積層体と基材間の密着強度を改善することができる。また、

なくとも化合物間の格子定数の不整合が20%を超える場合は、界面の転位密度が増大し、格子歪みエネルギーを蓄積できず、硬度上昇は見られない。

【0027】いま、格子定数の不整合の一例をTiNと、ZrNの例で示すと、TiNの格子定数は0.424nm、ZrNの格子定数は0.461であるので、次の式が得られる。

【0028】

【数1】

基材と超薄膜積層体というの特性の大きく異なる物質の間に、中間的な特性の界面層を設けることにより、特性の変化を段階的に制御でき、膜の残留応力の低減などの効果も期待できる。

【0033】上記界面層の膜厚に関しては、膜厚が0.05μm未満では密着強度の向上が見られず、逆に5μmを超えても密着強度の更なる向上は見られなかった。よって、特性および生産性の観点より、界面層の膜厚は0.05～5μmの範囲を採用するのが望ましい。

【0034】なお、この発明に係る超薄膜積層体を工具等の耐摩耗被膜に適用した場合、その耐摩耗被膜の最上層に、厚さ0.1μm以上5μm以下の表面層を設けると、耐摩耗性の上で好ましい結果が得られる。これは、耐摩耗被膜の最表面が、非常に過酷な環境に晒される事が多いため、雰囲気もしくは摩耗相手材との反応が起こり易く、被膜表面が改質されて耐摩耗特性が損なわれるからである。一方、超薄膜積層体を構成する成分は、必ずしも反応性の低い成分とは限定しないので、雰囲気及び相手材との耐反応性の優れている成分から成る表面層を設けることにより、表面反応による摩耗を抑制できる。

【0035】また、この発明の超薄膜積層体は、電気・電子部品・摺動・機械部品の耐摩耗膜、保護膜としても、切削工具に適用した場合と同様に優れた耐摩耗性を発揮することができる。

【0036】この電気、電子部品、摺動、機械部品の耐摩耗膜や保護膜としては、全膜厚が5nm未満では耐摩耗性の向上が充分ではなく、逆に、10μm以上の厚膜では基材との密着強度の低下によって充分な密着強度が得られなくなるため、全膜厚を5nm～10μmの範囲に設定するのが望ましい。

【0037】

【実施例】以下、この発明の効果を見るために行なった各種の実施例について説明する。

【0038】なお、以下の各実施例で超薄膜積層体や界面層を形成する場合、nmオーダーの各層の層厚の測定は、透過電子顕微鏡(TEM)による観察で行ってい

る。また、周期は小角X線回折法によっても行っており、層厚の長い積層構造に関しては高分解能走査電子顕微鏡による測定も可能である。

【0039】また、各層の中心付近の組成比の分析は、高分解能EDXによって行い、各層の化合物の結晶構造は透過電子線回折(TED)により、超薄膜積層体全体の結晶構造は、薄膜X線回折法により行っている。

【0040】<実施例1>基材として、組成がJIS規格P30、形状がJIS SNG432の超硬合金製切削チップを用意し、その表面に、真空アーク放電によるイオンプレーティング法を用いて超薄膜積層構造を形成した。

【0041】図3は、切削チップ試料の製造方法を示したものであり、超薄膜積層構造の製作は、成膜装置4内に複数のターゲット5、6を配置し、ターゲットの中心点を中心としてこれらのターゲット間で回転する基材保持具7に、上記切削チップ8を装着し、切削チップの回転数と真空アークの放電電流(ターゲット材料の蒸発量)の一方または両方を調整することにより、各層の層厚を制御した。これは、まず、成膜装置4内の真空度を $10^{-5}$  Torrの雰囲気とし、この状態からAr(アルゴン)ガスを導入して $10^{-2}$  Torrの雰囲気に保持しながら、500℃まで加熱し、切削チップに-1000Vの電圧をかけて洗浄を行った後、Arガスを排気した。次に、成膜装置4内にN<sub>2</sub>ガス、CH<sub>4</sub>ガスのいずれか一種類あるいは数種類を、基材回転に合わせた時間制御により200cc/minの割合で導入し、この状態で真空アーク放電により周期律表IVa、Va、VIa族の金属元素、およびTi-Al化合物のターゲットを蒸発、イオン化させることにより、回転する切削チップがターゲットの前を通過する際に、ターゲット材料と導入ガス中のC、Nとの化合物層を切削チップ上に形成した。

【0042】上記の方法により、表1に示す実施例(試料21~30)を作製し、また、比較のため、表1に示す従来例(試料1~20)を用意した。ここで、試料1

超薄膜積層体	超薄膜積層体構造		
	膜物質 A/B/C/D/	層厚 A/B/C/D/(nm)	周期(nm)
超薄膜積層体1	TiN/AlN/	1.3/1.2/	2.5
超薄膜積層体2	TiN/CrN/AlN/CrN/	1.3/1.2/1.3/1.2/	5.0

【0046】この表2では、第1欄に示す超薄膜積層体2が、第2欄に「/」で区切られている3種類の化合物TiN、CrN、AlNを、TiN、CrN、AlN、CrN層の順序で、その4層を1周期として繰り返して積層されていることを示している。また、この時の各化合物の層厚は、第3欄に「/」で区切られて示されており、この場合1.3nm、1.2nm、1.3nm、1.2nmである。また、第4欄には、周期が5.0nmである事が示されている。

~10は、複数のTi蒸発源をターゲットとして作製し、試料11~20は、複数TiとAlの蒸発源を交互に配して作製し、試料21~30は同様にTi、Cr、Al、Crの順に複数の蒸発源を配置して作製した。

【0043】

【表1】

試料	硬質被覆層 の組成	膜厚 ( $\mu$ m)	膜硬度Hv
1	TiN	3.1	2100
2		3.2	2200
3		3.1	2100
4		2.9	2300
5		3.5	2300
6		3.0	2200
7		2.9	2300
8		3.1	2100
9		3.3	2100
10		3.0	2200
11	超薄膜積層体1	3.1	4200
12		3.1	4700
13		3.5	3900
14		3.3	4000
15		3.2	4200
16		2.9	3500
17		2.9	4300
18		3.1	4100
19		3.3	3100
20		3.6	4800
21	超薄膜積層体2	3.2	5100
22		2.9	5200
23		3.1	5100
24		3.3	5200
25		3.0	5100
26		3.5	5200
27		3.2	5100
28		2.9	5200
29		3.1	5100
30		3.6	5300

【0044】次の、表2は、上記表1の各超薄膜積層体の構造を示している。

【0045】

【表2】

【0047】第2欄に2つあるいは3つの区切られた化合物しか示されていない場合は、2層ないしは3層の化合物を1周期とする積層体であることを示す。

【0048】この実施例においては、上記の作製した各試料の硬度を測定した。この硬度の測定は、公知のビッカース硬度の測定方法により行ない、荷重は25gfとした。なお、試料1~10、試料11~20、試料21~30は、それぞれ一度の製造によって作製された多数の試料から任意に10個を選んで硬度を測定したもの

で、それぞれの硬度のバラツキは、通常の製造で得られる品質のバラツキと正の相関があることが確認されている。

【0049】上記表1の結果から、試料1～10は、硬度にバラツキはないものの様に低い硬度を示している。また試料11～20は、高硬度であるもののバラツキが大きい特性を示した。それに対して、実施例である試料21～30は、試料11～20よりも高硬度であり、非常にバラツキの小さい特性を示した。このことから、本発明品が耐摩耗性にすぐれ、品質の安定性にも優

れていることが分かる。

【0050】＜実施例2＞この実施例では、上記実施例1と同様の方法で、表3及び表4に示す試料1～46を作製した。また、試料47を、通常のCVD法により上記と同じ組成と形状の切削チップの表面に単独の硬質被覆層を形成して製造した。ここで、試料4、9、12、36、45～47は比較のために作製した従来材であり、これらを除いたものが本発明例である。

【0051】

【表3】

試料	硬質被覆層の組成 (膜厚 μm)		超硬膜厚体構造				膜厚度 Hv	硬化開始温度 (°C)	備考
	表面層	中間層	表面層	膜厚 (nm)	膜厚 (nm)	格子歪み率 (%)			
1	TiN(0.2)		TiCN(0.1)	1.5/1.5/1.5/1.5	6.0	11.9	6200	560	PVD法
2						9.7	5800	570	
3						6.5	5500	550	
4						2.9	4700	530	
5						2.9	5000	580	
6						14.1	6500	830	
7						11.9	6300	840	
8						8.7	5700	820	
9						5.0	4400	850	
10						5.0	5500	820	
11						2.2	4800	840	
12						14.1	4000	850	
13						14.1	4100	830	
14						14.1	5200	830	
15						14.1	5300	810	
16						14.1	5500	810	
17						14.1	5700	820	
18						14.1	5000	800	
19						14.1	5000	810	
20						14.1	2800	800	

【0052】

50 【表4】

被覆膜層の組成 (膜厚 $\mu\text{m}$ )				超薄膜積層体構造							酸化開始温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	膜硬さ $H_v$	備考
試料	界面層	中間層	表面層	膜物質	層厚 (nm)	周期 (nm)	結晶	格子定数 $a$ (%)					
				A/B/C/D	A/B/C/D			精造	最大	例後置			
21	TiN(0.2)	超薄膜積層体(0.05)	TiCN(0.1)	Zn/TiN/AlN/TiN/	2.5/2.5/2.5/2.5/	10.0	無定	14.1	8.7, 5.0		4800	700	PD法
22		超薄膜積層体(0.1)							14.1		5000	750	
23		超薄膜積層体(0.5)							14.1		5400	800	
24		超薄膜積層体(1.0)							14.1		5400	830	
25		超薄膜積層体(3.5)							14.1		5700	850	
26		超薄膜積層体(5.0)							14.1		5600	840	
27		超薄膜積層体(10.0)							14.1		5500	830	
28		超薄膜積層体(20.0)							14.1		5700	830	
29	なし	超薄膜積層体(3.0)							14.1		5200	880	
30	TiN(0.01)								14.1		5400	840	
31	TiN(0.05)								14.1		5400	830	
32	TiN(1)								14.1		5400	840	
33	TiN(3)								14.1		5700	830	
34	TiN(6)								14.1		5600	850	
35	TiN(10)								14.1		5600	830	
36	なし		なし	Zn/AlN/	2.0/2.0/	4.0	無定	14.1	14.1		4800	850	
37				Zn/BN/AlN/	2.0/1.0/2.0/	5.0		14.1	2.0, 11.9, 14.1		4900	870	
38				Zn/RN/AlN/				14.1	5.0, 8.7, 14.1		5100	830	
39				Zn/TiN/AlN/				14.1	8.7, 5.0, 14.1		5100	830	
40				Zn/2-AlN/AlN/	2.0/0.5/2.0/0.5/			14.1	7.1, 7.1, 14.1		5200	870	
41				Zn/BN/AlN/BN/				14.1	2.0, 11.9		5200	870	
42				Zn/RN/AlN/RN/				14.1	5.0, 8.7		6000	830	
43				Zn/TiN/AlN/TiN/				14.1	8.7, 5.0		6000	830	
44				Zn/Zn-AlN/AlN/ZnAlN/				14.1	7.1, 7.1		6100	880	
45	TiN(1.0)	TiCN(2.0)	TiN(1.0)								2000	500	
46	なし	なし	TiN(4.0)								1200	900	
47	TiN(2.0)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0)	TiN(0.5)								1500	500	CVD法

【0053】なお、超薄膜積層体の構造の表記方法は、表1、2に準ずるが、積層されている化合物において、格子定数の不整合が最大となる組み合わせの不整合と、積層した時のそれぞれ隣接した化合物間の不整合の欄を、超薄膜積層体の構造の欄に付け加えている。

【0054】硬度は、実施例1と同じ測定法で測定した。また、酸化開始温度は、熱天秤を用いて昇温速度5°C/minで1200°Cまで昇温した場合に、顕著な重量変化が起こった温度とした。具体的には、図4に一例をあげると、重量変化が緩やかな区間イーロの接線イーハと、重量変化の最も大きな区間ハーニの接線ホーへを引き、その両接線の交点トの温度を酸化開始温度とし

た。

【0055】表3の結果より、酸化開始温度が800°C以上であるAlN層を含む試料6~44（試料21、22は除く）は、酸化開始温度が830°C前後と耐熱性に優れていることが分かる。

【0056】この実施例では、また、試料1~47の切削チップ試料について、表5の条件による連続切削試験と断続切削試験を行い、切削刃の逃げ面摩耗幅を測定した。その各切削試験の結果を表6に示す。

【0057】

【表5】

	連続切削試験	断続切削試験
被削材	SCM435	SCM435
切削速度	220m/min.	220m/min.
送り	0.37mm/rev.	0.30mm/rev.
切り込み	2.0mm/rev.	1.5mm/rev.
切削時間	30min.	40min.

【0058】

【表6】

試料	逃げ面磨耗量 (mm)	
	連続切削	断続切削
1	0.157	0.135
2	0.215	0.185
3	0.235	0.226
4	0.422	0.378
5	0.328	0.286
6	0.082	0.077
7	0.098	0.102
8	0.107	0.105
9	0.355	0.326
10	0.117	0.135
11	0.154	0.189
12	0.298	0.302
13	0.177	0.197
14	0.135	0.153
15	0.103	0.124
16	0.088	0.101
17	0.055	0.077
18	0.099	0.125
19	0.200	0.223
20	0.253	0.283
21	0.678	0.685
22	0.662	0.558
23	0.095	0.122
24	0.094	0.121
25	0.101	0.118
26	0.089	0.122
27	0.109	0.135
28	0.252	0.279
29	0.185	0.185
30	0.084	0.10
31	0.075	0.099
32	0.096	0.108
33	0.101	0.112
34	0.111	0.124
35	0.185	0.224
36	0.278	0.312
37	0.221	0.234
38	0.185	0.225
39	0.186	0.212
40	0.135	0.153
41	0.107	0.121
42	0.091	0.112
43	0.071	0.098
44	0.075	0.101
45	0.655	0.698
46	0.642	0.643
47	0.225	欠損

【0059】表6の結果より、従来の表面被覆切削チップ試料のうち、硬質被覆層をPVD法で形成した試料4、9、12、36、45、46は、耐摩耗性に劣り、またCVD法で形成した試料47は、基材の靱性劣化により刃先の耐欠損性が低下した。これに対し、本発明例

の表面被覆切削チップ（試料21、22は除く）は、連続切削および断続切削の両方において優れた耐摩耗性を有すると同時に、基材の靱性が維持され、優れた耐欠損性を示した。

【0060】ここで、試料1～11の結果により、最大の格子不整合が4%以上、試料44～52の結果より、隣接する化合物の格子不整合が10%以下であることが適切であることが明らかである。また、試料12～20の結果より、超薄膜積層体の層の厚みは0.5nm～20nmが最適であり、また、界面層の厚みは0.05μm～5μmが適当であることが試料29～35より分かる。

【0061】さらに、試料1～5の結果と、試料6～11の結果を見ると、全ての固有の結晶構造が同じNaCl型である試料1～5に比べ、固有の結晶構造が他と異なるWurtzite構造であるAlNを含む試料6～11の摩耗が大幅に小さく、このことから、積層効果による結晶構造の変化は、耐摩耗性を大きく改善することが分かる。

【0062】なお、この発明に係る全ての試料の結晶構造を薄膜X線回折法により調べたが、その結果はNaCl構造を示すもので、Wurtzite構造を示す結果は得られなかった。

【0063】また、上述のAlN層を含む発明の試料（試料21、22は除く）は、連続切削において非常に優れた特性をもつことが分かる。

【0064】＜実施例3＞超薄膜積層体を電気・電子部品の耐摩耗膜や保護膜に適用した場合の耐摩耗性を確かめるため、磁気ヘッドの表面に超薄膜積層体を被覆し、その磁気ヘッドと磁気ディスクとの接触摩耗試験を行なった。

【0065】この接触摩耗試験法では、磁気ヘッドとしてアルミニウムと炭化チタンからなる焼結体（ビッカース硬度4000kgf/mm<sup>2</sup>）を用い、これを磁気ディスク表面の保護膜上に荷重600kgf/mm<sup>2</sup>で押し付け、次に磁気ディスクを磁気ヘッドが浮上するまで高速回転させ、浮上後回転を停止し、再びヘッドをディスク面に接触させることを繰り返すCSS試験を行った。ここで、CSS試験とは、磁気ヘッドと磁気記録媒体を接触状態でセットした後、磁気記録媒体を回転浮上させ、その後回転を停止し、磁気ヘッドと磁気記録媒体を接触させるサイクル試験である。

【0066】表7は、上記CSS試験法により20万回の繰り返し試験を行なった場合の結果を示している。

【0067】

【表7】

試料	被覆被覆層の組成	厚さ (nm)	超薄膜積層構造				エッチング速度 (nm/min)	耐食性		耐食性	耐食性
			被覆層	被覆層	被覆層	被覆層		耐食性	耐食性		
1	Zn/Ti/Al/Ag	50	1.5/1.5/1.5/1.5	6.0	11.9	8.729	0.03	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
2	Hf/Ti/Al/Ag	50	1.5/1.5/1.5/1.5	6.0	9.7	6.629	0.04	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
3	Nb/Ti/Al/Ag	50	1.5/1.5/1.5/1.5	6.0	6.5	3.529	0.05	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
4	Ti/Al/Ag	50	1.5/1.5/1.5/1.5	6.0	2.9	2.9	0.20	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
5	V/Ti/Al/Ag	50	1.5/1.5/1.5/1.5	6.0	2.9	2.729	0.11	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
6	Zn/Ti/Al/Ag	50	1.5/1.5/1.5/1.5	6.0	14.1	8.750	0.04	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
7	Hf/Ti/Al/Ag	50	1.5/1.5/1.5/1.5	6.0	11.9	6.650	0.03	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
8	Nb/Ti/Al/Ag	50	1.5/1.5/1.5/1.5	6.0	8.7	3.550	0.04	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
9	Ti/Al/Ag	50	1.5/1.5/1.5/1.5	6.0	5.0	5.0	0.21	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
10	Cu/Ti/Al/Ag	50	1.5/1.5/1.5/1.5	6.0	5.0	2.950	0.05	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
11	V/Cu/Ti/Al/Ag	50	1.5/1.5/1.5/1.5	6.0	2.2	0.220	0.09	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
12	Zn/Al/Ag	50	2.02/0.4	4.0	14.1	14.1	0.22	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
13	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.00/4.0/0.4	4.8	14.1	8.750	0.15	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
14	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.00/3.0/0.3	5.0	14.1	14.1	0.06	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
15	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.01/0.2/0.1	6.0	14.1	14.1	0.03	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
16	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.02/5.0/2.5	9.0	14.1	14.1	0.04	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
17	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.05/0.2/0.5	14.0	14.1	14.1	0.03	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
18	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.01/0.2/0.1	24.0	14.1	14.1	0.06	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
19	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.02/0.2/0.2	44.0	14.1	14.1	0.13	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
20	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.02/1.7/0.2	50.0	14.1	14.1	0.06	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
21	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.57/5.7/5.7	10.0	14.1	14.1	0.14	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
22	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.00/4.0/0.4	5.0	14.1	14.1	0.06	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
23	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.01/0.2/0.1	6.0	14.1	14.1	0.04	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
24	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.02/0.2/0.2	14.0	14.1	14.1	0.04	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
25	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.05/0.2/0.5	14.0	14.1	14.1	0.05	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
26	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.02/0.4	4.0	11.9	11.9	0.12	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
27	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.01/0.2/0.1	5.0	11.9	11.9	0.15	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
28	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.00/3.0/0.3	5.0	11.9	5.0611.9	0.12	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
29	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.01/0.2/0.1	6.0	11.9	8.72911.9	0.09	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
30	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.00/3.0/0.3	6.0	11.9	7.027	0.05	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
31	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.00/3.0/0.3	6.0	11.9	5.066	0.05	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
32	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.02/0.2/0.2	14.0	11.9	8.729	0.03	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
33	Zn/Ti/Al/Ag	50	2.05/0.2/0.5	14.0	11.9	6.060	0.04	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
34	SIO <sub>2</sub>	90					6.00	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし

【0068】この表7において、試料1～3、5～8、10、11、13～25、27～33は、この発明に係る超薄膜積層体の例であり、その作製に際しては、スパッタリング法を用いた。また、試料4、9、11、26、34は比較例であり、2種の化合物の超薄膜積層体およびSiO<sub>2</sub>を保護膜として用いたものである。なお、被覆層の硬度は非常に薄いため測定できず、真空中でのArイオンビーム（加圧電圧3kV）による層のエッチング速度と硬度とは経験的に正の相関が認められるため、エッチング速度を硬度の代替値として示した。

【0069】

【効果】以上のように、この発明の超薄膜積層体は、従来にはない高い硬度を実現でき、耐摩耗性及び耐酸化性の上で優れた特性を有するので、切削工具や耐摩工具等に適用することにより、基材の強度を維持しつつ従来よりも優れた耐摩耗性を付与することができ、特に高速切

削においてその切削寿命を著しく延長できる利点がある。

【0070】また、上記切削工具等の用途以外に、この発明の超薄膜積層体は、電気や電子部品、或いは摺動、機械部品の表面の被覆層として用いることにより、耐摩耗性及び耐食性に優れた耐摩耗膜、保護膜を形成することができる。さらに、この発明の超薄膜積層体を用いれば、光磁気記録媒体や光学レンズ等に対する表面保護膜、或いは光学特性及び電気特性に優れた薄膜を、提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)はこの発明に係る超薄膜積層体を基材に被覆した状態を示す模式図、(b)はその部分拡大図

【図2】この発明に係る超薄膜積層体を基材に界面層を介して被覆した状態を示す模式図

【図3】超薄膜積層体の形成方法を示す図

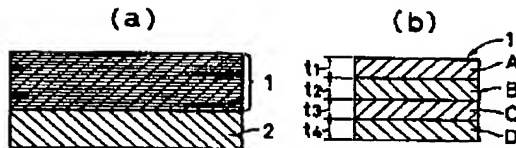
【図4】この発明に係る実施例の酸化開始温度の測定結果の一例を示す図

【符号の説明】

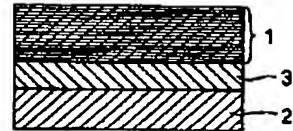
- 1 超薄膜積層体  
2 基材

- 3 界面層  
4 成膜装置  
5、6 ターゲット  
7 基材保持具  
8 基材

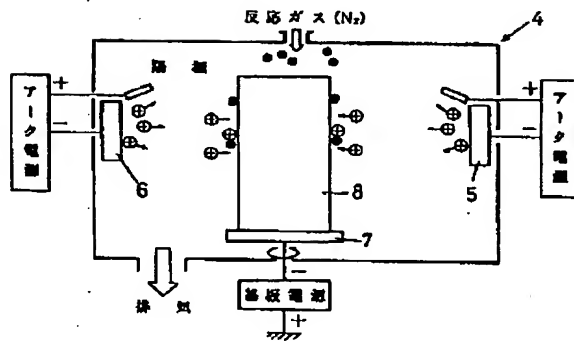
【図1】



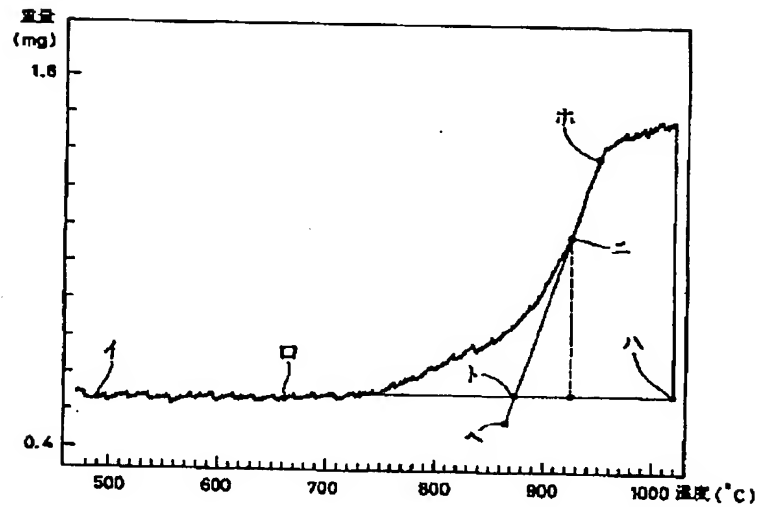
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

// B 2 3 B 27/14

識別記号

庁内整理番号

A 9326-3C

F I

技術表示箇所

(72)発明者 吉岡 剛

伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工  
業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 山縣 一夫

伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工  
業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 小林 暁徳

伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工  
業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 橋本 泰久

伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工  
業株式会社伊丹製作所内